



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-220808

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/09			15/20
	9/08			9/08
	15/20	1 0 6		
				3 3 1
				1 0 6
				3 6 1
				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-53371

(22) 出願日 平成7年(1995)2月16日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 尾松 真一郎

和歌山県那賀郡岩出町畑毛283-13

(72) 発明者 瀬村 哲弘

和歌山市吹上5丁目1-45

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 フルカラー電子写真用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【構成】少なくとも結着樹脂、離型剤及び着色剤を含有してなる、ヒートローラーを用いた定着の際に離型剤としてローラー表面へのオイル塗布を必要としないフルカラー電子写真用トナーであって、該結着樹脂の主成分が高化式フローテスターによる軟化点90～120℃の脂肪族系飽和ジカルボン酸及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとする線型ポリエステルであり、該離型剤がカルナバワックスであることを特徴とするフルカラー電子写真用トナー、並びに該トナーを用いる画像形成方法。

【効果】本発明のトナーは、トナーの溶融性が良好であり画像の光沢性に優れ、かつ耐オフセット性に優れるため、オイル塗布装置のないフルカラー電子写真システムに好適に用いることができ、装置の簡略化、小型化が可能である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、離型剤及び着色剤を含有してなる、ヒートローラーを用いた定着の際に離型剤としてローラー表面へのオイル塗布を必要としないフルカラー電子写真用トナーであって、該結着樹脂の主成分が、脂肪族系ジカルボン酸（但し、飽和ジカルボン酸の場合炭素数3以上、不飽和ジカルボン酸の場合炭素数5以上のものに限る）及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとする、高化式フローテスターによる軟化点90～120℃の線型ポリエステルであり、該離型剤がカルナバワックスであることを特徴とするフルカラー電子写真用トナー。

【請求項2】 線型ポリエステルが、重合の際に炭素数3～30の主鎖又は合計炭素数3～30の主鎖及び側鎖を有する脂肪族系ジカルボン酸及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとして全酸成分中25mol%以上使用して得られるものである請求項1記載のフルカラー電子写真用トナー。

【請求項3】 結着樹脂の他の成分として、炭素数2～30の側鎖を有する架橋構造の非線型ポリエステルを結着樹脂中5～25重量%含有する請求項1又は2記載のフルカラー電子写真用トナー。

【請求項4】 カルナバワックスの含有量が、結着樹脂100重量部に対して4～15重量部である請求項1～3いずれか記載のフルカラー電子写真用トナー。

【請求項5】 色の3原色又はこれに黒色を加えた4色からなるトナーを単独或いは重ね合わせて未定着画像を記録媒体上に形成した後、それを定着させてフルカラー画像を形成する画像形成方法において、請求項1～4いずれか記載のフルカラー電子写真用トナーを用いて未定着画像を形成した後、オイル塗布装置を用いることなくヒートローラーにより熱圧力定着を行うことを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フルカラー電子写真システムに用いられるトナー及び画像形成方法に関し、更に詳しくは、フルカラー電子写真システムにおいて形成された静電潜像を現像するために用いられる耐オフセット性に優れたフルカラー電子写真用トナー、及びそれを用いる画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 フルカラー電子写真法は、色分解機能、潜像形成機能およびインキング機能がそれぞれ機能分離されている単機能型と、各機能が一部複合されている複合型の2種類に大別される。これらは更に細分類され、それぞれのプロセスでフルカラー化が検討されているが、なかでも単機能型はモノクロプロセスと共通する技術が多いため、数多くの検討がなされている。即ち、モノクロプロセスは、一

2

般的に光導電性絶縁層を一様に帯電させ、次いでその層を露光させ、その露光された部分上の電荷を消散させる事により電気的な潜像を形成し、更に該潜像にトナーと呼ばれる着色された電荷をもった微粉末を付着させることによって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させた後（転写工程）、加熱、圧力等を用いて永久定着させる（定着工程）工程からなるのに対して、単機能型プロセスの場合、さらに現像前に行う色分解や転写後に行う混色が必要な点のみが主に相違している。

【0003】 このような単機能型には、さらに転写工程を経ない直接方式と、転写紙に転写する転写方式があり、この転写方式には、さらにカラーゼログラフィー法による三回転写法と、色重ね現像法による一回転写法とがある。これらの方式では、いずれも定着時において、カラートナーを混色させる必要があり、通常、転写工程によりトナーを転写紙に転写させたのち、熱ローラ等で熱圧力定着することにより、トナーを溶融させ混色させている。

【0004】 このとき、トナーの溶融不良が起こると、トナー粒子間にエアギャップが多くなり、空気との界面での光散乱により、トナー色素本来の色調が損なわれると共に、画像の光沢性が失われる。また、トナーの重なった部分では下層のトナーが上層のトナーに隠蔽され、色の再現性が低下するといった問題もある。

【0005】 従って、このようなフルカラー電子写真用トナーの結着樹脂には、下記の条件が必要となる。

（1）定着したトナーが、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の形が原形を留めないほど、完全溶融に近い状態となる必要がある。

（2）そのトナー層の下に存在する、異なった色調のトナー層の色調を妨げない程度の透明性を有するバインダー樹脂でなければならない。

【0006】 このように結着樹脂は、定着温度領域が広いだけではなく、樹脂の透明性と、定着されたときに定着面がフラットになることが要求されており、モノカラープロセスで要求される、定着温度領域が広く耐オフセット性の高いという性能に加え、要求される条件がさらに厳しくなっている。

【0007】 このようにフルカラー電子写真用トナーは、モノカラートナーに比べ、特に結着樹脂の溶融性が良いことが必要であり、その一方、その定着温度が高めに設定されているのが一般的である。しかし、トナーの溶融性と耐オフセットは相反する性質のものであり、定着温度を高めに設定すると熱ローラ等による熱圧力定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に転移するというオフセット現象が生じる傾向がある。

【0008】 かかるオフセット現象を防止するため、熱

3

ローラ等による熱圧力定着を採用するモノクロプロセスでは、一般にオフセット防止剤用の離型剤をトナーに含有させたり、また離型性の良い材料を熱ローラ表面に使用したりして、オイル塗布を行うことなく定着を行っている。しかし、上記のようにトナーの溶融性が要求されるフルカラー電子写真システムでは、かかるオフセット現象を防止するには、これまで熱ローラ表面にオイル塗布を行う以外に方法がなく、従来のシステムで、低温で高い光沢を出すためには必ずオイル塗布装置が用いられ、装置コストや装置の複雑化、大型化の点で問題があった。

【0009】従って、フルカラー電子写真システムにおいて、定着工程でオイル塗布装置が不要となるような、カラートナーが当業界では強く要請されていた。

【0010】一方、トナーの耐オフセット性を向上させるべく、これまで結着樹脂の改良や種々のオフセット防止剤の開発が行われているが、その多くは以下のようにモノクロプロセス用のものであり、そのままフルカラートナーに適用できないのが現状である。

【0011】例えば多価カルボン酸を用いポリエステル中に三次元構造を持たせることにより、トナーの耐オフセット性を向上させる方法が、特開昭57-109825号公報、特公昭59-11902号公報に開示されている。しかし、これらの方法では耐オフセット性を向上させることはできるが、架橋酸成分量が多いため、得られるトナーの弾性が大きくなり、従って比較的低温領域では定着面はフラットにならず、フルカラートナー用としては、色再現という面から問題があった。

【0012】また、カルナバワックスをオフセット防止剤とする例としては、特開平5-341557号公報に、結着樹脂としてポリエステルを含有し、離型剤（オフセット防止剤）として酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナバワックス、帯電制御剤として特定構造を有する化合物を含有する電子写真現像用トナーが開示されている。そして、実施例において、オイル塗布装置のない普通紙複写機で、カラートナーを用いて130℃で定着を行い、オフセット現象のないことを確認しているが、この時のトナーの溶融性はモノクロプロセスに対しては十分であるが、フルカラープロセスでは不十分であることが確認された（比較例3）。つまり、当該公報に開示されているトナーは、モノカラープロセスに用いられることを前提としており、フルカラー電子写真システムに適用できないものである。

【0013】その他、カルナバワックスをオフセット防止剤として用いる従来技術は数多く存在するが（特開平5-249745号公報、特開平5-142856号公報等）、いずれもモノカラープロセス用であり、オイル塗布装置のないフルカラー電子写真システムに用いることができる、フルカラー電子写真用トナーはこれまで存在しなかった。

4

【0014】本発明の目的は、前記の課題を解決すべく、トナーの溶融性が良好であり画像の光沢性に優れ、かつ耐オフセット性に優れるため、オイル塗布装置のないフルカラー電子写真システムに用いることができるフルカラー電子写真用トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意研究した結果、特定の線型ポリエステルを結着樹脂として用いると共に、離型剤としてカルナバワックスを用いることにより、前記課題が解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明の要旨は、

(1) 少なくとも結着樹脂、離型剤及び着色剤を含有してなる、ヒートローラを用いた定着の際に離型剤としてローラ表面へのオイル塗布を必要としないフルカラー電子写真用トナーであって、脂肪族系ジカルボン酸（但し、飽和ジカルボン酸の場合炭素数3以上、不飽和ジカルボン酸の場合炭素数5以上のものに限る）及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとする、高化式フローテスターによる軟化点90～120℃の線型ポリエステルであり、該離型剤がカルナバワックスであることを特徴とするフルカラー電子写真用トナー、

(2) 線型ポリエステルが、重合の際に炭素数3～30の主鎖又は合計炭素数3～30の主鎖及び側鎖を有する脂肪族系ジカルボン酸及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとして全酸成分中25mol%以上使用して得られるものである前記

(1) 記載のフルカラー電子写真用トナー。

(3) 結着樹脂の他の成分として、炭素数2～30の側鎖を有する架橋構造の非線型ポリエステルを結着樹脂中5～25重量%含有する前記(1)又は(2)記載のフルカラー電子写真用トナー、

(4) カルナバワックスの含有量が、結着樹脂100重量部に対して4～15重量部である前記(1)～

(3) いずれか記載のフルカラー電子写真用トナー、並びに

(5) 色の3原色又はこれに黒色を加えた4色からなるトナーを単独或いは重ね合わせて未定着画像を記録媒体上に形成した後、それを定着させてフルカラー画像を形成する画像形成方法において、前記(1)～(4)いずれか記載のフルカラー電子写真用トナーを用いて未定着画像を形成した後、オイル塗布装置を用いることなくヒートローラにより熱圧力定着を行うことを特徴とする画像形成方法、に関する。

【0017】本発明のフルカラー電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂、離型剤及び着色剤を含有してなる、ヒートローラを用いた定着の際に離型剤としてローラ表面へのオイル塗布を必要としないフルカラー電

5

子写真用トナーであって、該結着樹脂の主成分が、脂肪族系ジカルボン酸（但し、飽和ジカルボン酸の場合炭素数3以上、不飽和ジカルボン酸の場合炭素数5以上のものに限り）及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマーとする、高化式フローテスターによる軟化点90～120℃の線型ポリエステルであり、該離型剤がカルナバワックスであることを特徴とするものである。

【0018】まず、本発明で用いられる結着樹脂について説明する。結着樹脂の主成分としては、高化式フローテスターによる軟化点90～120℃の線型ポリエステルが用いられ、好ましくは軟化点90～110℃であり、更に好ましくは軟化点95～105℃のものである。軟化点が90℃未満では、トナーの保存安定性が悪く、例えば保存温度45℃、湿度60%の環境下で2週間放置すると、トナーがブロック状になり、パウダーテスターによる凝集度が50%前後になり、実用上の弊害となり、更に定着時においては紙に転写されたトナーの上層部分のみが熔融し、定着ローラー表面に転移する、所謂コールドオフセットを起こしてしまう。また、軟化点が120℃を越えると、トナーの溶解性が悪くなるため、定温定着性が劣ると共に、得られる画像の光沢性も悪くなるばかりでなく、発色が不十分なためくすんだ色になり、またOHP透明性も劣ってしまう。

【0019】ここで用いる高化式フローテスターとは、樹脂等の熔融挙動が各温度で簡単に再現性良く測定でき、トナー用バインダー樹脂の評価には非常に有効な装置である。高化式フローテスターについては、JIS K 7210に概略が記載されているが、本発明では具体的に次のようにして測定を行う。高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより30kg/cm<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量（流れ値）－温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化温度としたものである。

【0020】本発明における結着樹脂の主成分である線型ポリエステルとは、その構成モノマーが直鎖状のジカルボン酸及び／又は未官能性の側鎖をもつジカルボン酸からなる構造をもつポリエステルをいい、場合によっては、3価以上の単量体やその他の架橋剤を構成モノマーにもつ3次元架橋を行った非線型ポリエステルをブレンドすることも可能である。

【0021】このように本発明において、線型ポリエステルを結着樹脂の主成分として使用しているのは、架橋成分として3価以上の単量体等を用いて架橋密度を上げすぎると、ポリエステルの弾性が大きくなると共に、熔融速度が低下するため、定着面の平滑性、光沢性が損なわれるからである。しかし、架橋型非線型ポリエステル

6

は、高温側のホットオフセット防止に優れており、これを適量ブレンドすることにより、定着面の平滑性、光沢性が実用上損なわれない程度に熔融速度の低下を抑えることが可能である。

【0022】本発明における線型ポリエステルを構成している単量体のうち、アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ペンテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、その他の二価のアルコールを挙げることができる。これらのうち、好ましくはエチレングリコール、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどである。

【0023】一方、酸成分としては、炭素数3以上の脂肪族系飽和ジカルボン酸もしくは炭素数5以上の脂肪族系不飽和ジカルボン酸、及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルが用いられる。炭素数3以上の脂肪族系飽和ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデシルコハク酸等のアルキルコハク酸類等が挙げられ、他にこの酸無水物もしくは低級アルキル（炭素数1～5）エステルが用いられる。また、炭素数5以上の脂肪族系不飽和ジカルボン酸としては、例えばシトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、n-ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸類が挙げられ、他にこの酸無水物もしくは低級アルキル（炭素数1～5）エステルが用いられる。また、この必須成分に加えて、任意の酸成分として炭素数のより小さいマレイン酸、フマル酸等の脂肪族系不飽和ジカルボン酸等；芳香族系ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等）；脂環式ジカルボン酸（シクロヘキサンジカルボン酸等）並びにこれらの酸無水物および低級アルキル（炭素数1～5）エステルからなる群より選ばれた少なくとも一種を使用することができる。この場合において、酸成分中における脂肪族系ジカルボン酸（但し、飽和ジカルボン酸の場合炭素数3以上、不飽和ジカルボン酸の場合炭素数5以上のものに限り）又はこの酸無水物もしくは低級アルキル（炭素数1～5）エステルの量は5～90モル%の範囲が本発明の効果をj得る為jに好ましい。

【0024】本発明における線型ポリエステルは、重合の際に、炭素数3～30、特に炭素数3～12の主鎖又は合計炭素数3～30、特に合計炭素数3～20の主鎖及び側鎖を有する脂肪族系ジカルボン酸及び／又はその酸無水物もしくは低級アルキルエステルを構成モノマー

として全酸成分中25m o 1%以上使用して得られるものが好ましく、より好ましくは50~100m o 1%使用して得られるものである。脂肪族系ジカルボン酸等の量がこの範囲より少ない場合には、樹脂が脆くなるとともに、トナーの溶解性、定着性も劣る傾向がある。

【0025】このように脂肪族系ジカルボン酸等が、本発明における線型ポリエステル等の酸成分として有効な理由は、樹脂中にフレキシブルなセグメントが多く含まれると、芳香族系ジカルボン酸使用の場合に比べ、数平均分子量(Mn)が大きくなるので、低い軟化温度と良好な溶解性を維持しながら硬い樹脂(粉碎性指数の大きい樹脂)を得ることができるためである。

【0026】本発明における線型ポリエステルは、通常公知のエステル化反応、エステル交換反応等を利用して重合することができる。具体的には、例えば反応温度170~220℃、反応圧力5mmHg~常圧にて、適宜触媒等を用いながら縮重合等を行い(最適温度、圧力はモノマーの反応性等で決める)、所定の物性になった時点で反応を終了すればよい。

【0027】本発明における結着樹脂は、上記のような線型ポリエステルを主成分とするが、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、非線型ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂等のような他の樹脂を併用してもよい。本発明では結着樹脂の他の成分として、炭素数2~30の側鎖を有する架橋構造の非線型ポリエステルを結着樹脂中5~25重量%、特に10~20重量%含有させることが好ましい。非線型ポリエステルをブレンドすると、前記のようにホットオフセットが低減されるが、その量が増加すると同時に定着時の光沢性が悪くなる。つまり、線型ポリエステルと非線型ポリエステルをブレンドする際、それぞれの軟化点の差が光沢性に影響を及ぼす。トナーとしての軟化点と同じであっても、両者の軟化点の差が40℃以上ある場合、定着時の光沢性が著しく減少する。この軟化点の差は、30℃以下が好ましく、より好ましくは20℃以下、更に好ましくは10℃以下である。炭素数2~30の側鎖を有する非線型ポリエステルを用いるのは、このような軟化点を調整して定着時の光沢性を高めるためである。例えば非線型ポリエステルと線型ポリエステルをブレンドする場合、その比率を線型ポリエステルの量で80~90重量%、軟化点の差を10℃とするのが最適である。

【0028】かかる非線型ポリエステルは通常、前記の2価のモノマーに加え3価以上のモノマーを用いて製造され、いずれかのモノマーに炭素数2~30の側鎖を有するものを用いればよい。3価以上のモノマーとしては、無水トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸等の3価のカルボン酸もしくはその誘導体、グリセロール、トリメチロールプロパン等の3価のアルコール等が挙げられる。また炭素数2~30の側鎖を有するモノマーとしては、ドデセニル無水琥珀酸等が挙げられ

る。

【0029】本発明における線型ポリエステルは、保存安定性などの理由より、ガラス転移温度(Tg)が50℃以上であることが好ましい。

【0030】本発明における線型ポリエステルは、透明性や保存安定性等の理由より、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と略す)による重量分子量が、8000~30000であることが好ましい。

【0031】本発明における線型ポリエステルは、酸価が40KOHmg/g以下、水酸基価が40KOHmg/g以下であるものが好ましく、より好ましくは、酸価が25KOHmg/g以下であり、水酸基価が25KOHmg/g以下のものである。酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは、高温高湿又は低温低湿等の環境下において環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招き易くなる。

【0032】尚、本発明におけるポリエステル樹脂の酸価、水酸基価はJIS K 0070の方法に準じて測定される。

【0033】次に、本発明で用いられる離型剤について説明する。本発明では、上記の結着樹脂の軟化点より10℃~20℃以上低い融点を有するカルナバワックスが、オフセットを防止するための離型剤として用いられる。結着樹脂の軟化点はおよそ100℃前後であり、カルナバワックスの融点は約83℃である。

【0034】また、カルナバワックスの含有量は、前記の結着樹脂100重量部に対して4~15重量部であることが好ましく、より好ましくは5~11重量部である。この範囲より少ないと非オフセット域が著しく狭くなり、高温側ではオイルフリー定着は不可能となる。また、この範囲より多いと、保存安定性や粉碎性、混練性に支障を来す。

【0035】このように、前記の線型ポリエステルとカルナバワックスを組み合わせることにより、樹脂が熔融する前にカルナバワックスがトナーからにじみ出(ブリード)するため、オイルフリー環境で広い非オフセット温度域を持たせることができる。

【0036】本発明のトナーは、前記のような結着樹脂と離型剤を含有するが、さらに必須成分である着色剤を含有すると共に、荷電制御剤、および必要に応じて離型剤、流動化剤等が添加される。

【0037】本発明で用いられる着色剤としては、公知の有機顔料や染料を使用することができ、またこれらの併用も可能である。通常、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーにそれぞれ対応する色彩のものが用いられる。なお、本発明は下記の有機顔料や染料に限定されるものではない。

【0038】イエロートナー用としては、例えばC.

1. ピグメントイエロー12、C. 1. ピグメントイエロー14、C. 1. ソルベントイエロー30、C. 1.

ソルベントイエロー77などが単品で或いは併用して使用できる。

【0039】マゼンタトナー用としては、例えばC. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド48:2、C. I. ピグメントレッド58:2、122、C. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド52などが単品で或いは併用して使用できる。

【0040】シアントナー用としては、例えばC. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15:4、C. I. ピグメントブルー15:1、122、C. I. ソルベントブルー69、C. I. ソルベントブルー23などが単品で或いは併用して使用できる。

【0041】又、本発明において黒色トナーを調製する場合には、サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、シングブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックを用いることができる。

【0042】更に、現像機構上又は画像を向上せしめる目的の為、磁性微粉体をトナー中に含有せしめる事ができる。該磁性粉体としてはフェライト、マグネタイト等強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物を挙げることができ、該磁性体は平均粒径0.05~1 $\mu$ mの微粉末の形で熱可塑性樹脂中に0.05~10.00重量%の量を分散せしめて用いる事ができる。

【0043】また、用いられる正の荷電制御剤としては、低分子化合物から高分子化合物（ポリマーも含む）まで特に制限はない。例えば、ニグロシン系の染料である「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックB」、「オイルブラックSO」（以上、オリエント化学社製）や、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム化合物、アミノ基を有するビニル系ポリマー等が挙げられる。

【0044】また、負の荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、ニトロ基やハロゲン元素を持った物質、スルホン化銅フタロシアニン、無水マレイン酸コポリマー等が挙げられる。

【0045】また、本発明のトナー中に含有される公知の特性改良剤として、流動化剤、熱特性改良剤（例えば3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体等の金属錯体や酸化亜鉛等の金属酸化物）等があるが、適宜用いても何ら本発明を阻害するものではない。

【0046】本発明のトナーの製造方法としては、混練粉砕法、スプレッドライ法、重合法等の従来より公知の製造法が使用可能である。例えば、一般的な例としては、まず結着樹脂、離型剤、着色剤、帯電制御剤等を公知のボールミル等の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で熔融混練し、冷却後、粉砕し、分級すればよい。また、必要に応じて流動化剤等をトナーに添加すればよ

い。

【0047】その結果、平均粒径5~15 $\mu$ mの着色粉体、即ち本発明のトナーが得られるが、そのまま一成分系現像剤として用いることができる。また、乾式二成分系の現像剤組成物とする場合、該トナーをキャリア、つまり鉄粉、フェライト、マグネタイト、あるいは樹脂等をコアとし、コアのまま又はコアにシリコン樹脂やアクリル樹脂、ポリエステル樹脂などをコートした不定形もしくは真球の形状を有する磁性粉体と適宜ブレンドし現像剤組成物として用いられる。

【0048】本発明のフルカラー電子写真用トナーは、定着時の離型用オイル塗布を全く行う必要がなく、しかも非オフセット域が通常80℃程度と広く、且つ150℃程度の低温定着で高い光沢を得ることができる。具体的には、光沢は、VG-2PD（日本電色工業製）を用いて光沢度測定条件60°/60°で測定され、トナー付着量0.7mg/cm<sup>2</sup>以上のベタ部で15以上の光沢が得られる。

【0049】本発明の画像形成方法は、色の3原色又はこれに黒色を加えた4色からなるトナーを単独或いは重ね合わせて未定着画像を記録媒体上に形成した後、それを定着させてフルカラー画像を形成する画像形成方法において、以上のフルカラー電子写真用トナーを用いて未定着画像を形成した後、オイル塗布装置を用いることなくヒートローラーにより熱圧力定着を行うことを特徴とするものである。

【0050】ここで、具体的な画像形成方法としては、色分解機能、潜像形成機能およびインキング機能がそれぞれ機能分離されている単機能型のフルカラー電子写真システムが利用でき、転写紙に転写する転写方式であれば、カラーゼログラフィー法による三回転写法、色重ね現像法による一回転写法のいずれでもよい。即ち、転写工程によりトナーを転写紙に転写させたのち、熱ローラー等で熱圧力定着することにより、トナーを溶融させ混色させている方式であれば、公知のいずれの方式であってもよい。

【0051】図1は、本発明の画像形成方法に用いられる装置の一例の概略図を示すものである。この装置は、カラーゼログラフィー法による多重現像方式を採用するものであるが、本発明はこの方式に限定されるものではない。

【0052】以下、図面を参照しながら概要を説明する。カラーゼログラフィー法においても、感光体を帯電させる帯電工程と、前記感光体を露光する露光工程と、前記感光体上に形成された静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成する現像工程と、形成されたトナー像を記録紙等の記録媒体に転写する転写工程、および転写されたトナー像を記録媒体に定着する定着工程とから基本的に構成されている点は、モノクロプロセスと変わらない。そして、色分解等を露光前に行う点、トナー像を

11

多重に形成する現像工程、および定着時に混色を行う点が主に相違している。

【0053】1は感光体であり、感光体には一般にセレン系、シリコン系、有機系などが実用化されており、いずれのものも用いることができる。

【0054】7は帯電装置であり、感光体1に対向して設けられている。帯電手段としては特に制限されるものではなく、例えばコロナ帯電器やブラシ帯電器、ローラ帯電器等を利用することが出来る。

【0055】2は露光装置であり、感光体1に対向して設置され、感光体上に静電潜像を形成する装置である。露光装置2としてはレーザ、LED又はELアレイ等の光源を作像光学系と組み合わせて使用される。もしくはカラー原稿を色分解フィルター等で色分解した光像を投影する光学系等の装置を用いる事が出来る。いずれの場合も、各トナーの色彩成分に相当する露光が行われる。

【0056】3は現像器であり、感光体1に対向して設置され感光体面上に形成した静電潜像をトナーで可視化せしめる為の現像装置であり、各色彩のトナーに対応してそれぞれ設けられる。現像装置としては通常使用されている2成分磁気ブラシ現像器、1成分磁気ブラシ現像器、1成分非磁性現像器等いずれの現像器も使用する事が出来る。

【0057】現像工程により感光体上に形成されたトナー像は、現像工程後図示していない所定の駆動手段により、図中に示した方向に一定の周速で移動する感光体の回転に伴って搬送される。この装置では、トナー像を多重に形成するため、上記の帯電工程から現像工程までが、用いるトナーの種類に応じて複数回繰り返される。

【0058】このようにして形成されたトナー像は転写部まで搬送され、トナー像に同期するように搬送ベルト9で搬送された記録媒体6に転写される。転写は、転写装置8により、コロナ転写やバイアスローラ転写等の静電転写等により行われ、トナーを単独或いは重ね合わせた未定着画像が形成される。

【0059】定着部は、ヒートローラ4と圧力ローラ5からなり、ヒートローラはシリコンゴム、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等の耐熱性樹脂で被覆されており、内部には熱源を有する。圧力ローラ5は、耐熱性シリコンゴムなどを使用することができる。本発明では未定着画像を形成した後、オイル塗布装置を用いることなくヒートローラ

<樹脂A：線型ポリエステル>

ホ<sup>\*</sup> リオキシフ<sup>\*</sup> ロビ<sup>\*</sup> レン(2,2)-2,2-ヒ<sup>\*</sup> ス(4-ヒト<sup>\*</sup> ロキシフェニル)フ<sup>\*</sup> ロハ<sup>\*</sup> ン  
 フマル酸  
 ハイドロキノ<sup>\*</sup> ン (重合禁止剤)

【0066】以上の物質(フマル酸が全酸成分中100mol%)を通常のエステル化触媒(酸化ジブチルスズ)と共にガラス製3Lの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素

12

一により熱圧力定着を行う。

【0060】転写工程後、感光体上に残存する微量のトナーを除去するため、クリーニングウェブ等のクリーニング装置を配設することができ、残存する電荷を中和するため除電ランプなどの除電装置を配設することもできる。また、このようにして記録媒体6上にトナーが定着された後は、所定の排紙手段により装置外へ排出される。

【0061】本発明の画像形成方法によると、定着時に離型用オイル塗布を全く行う必要がなく、しかも非オフセット域が広く、且つ低温で高い光沢を有する画像を形成することができる。

【0062】

【実施例】以下、製造例、実施例、および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。尚、実施例等に示す組成割合は特に明示しない限り重量部を表す。また実施例等で得られた樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、GPCによる分子量の測定は、下記に従って行った。

【0063】ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

示差走査熱量計(「DSC 200型」、セイコー電子工業社製)を用いて100℃まで昇温し、その温度で3分間放置した後、降温速度10℃/min.で室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10℃/min.で測定した際に、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)とした。

【0064】GPCによる分子量測定

40℃の恒温槽中でカラムを安定させ、溶離液としてクロロホルムを毎分1mlの流速で流し、試料濃度0.05~0.5重量%に調整した試料のクロロホルム溶液を100μl注入して測定を行った。試料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定したその分子量分布より算出した。このときの検量線は、数種類の単分散ポリスチレンを標準試料として作成したものである。

分析カラム：GMHL+G3000HXL(東ソー(株)社製)

【0065】樹脂製造例1

1050g

520g

1g

導入管を取付、電熱マントルヒーター中で窒素気流下、前半230℃常圧、後半200℃減圧にて攪拌しつつ反応を進めた。得られた線型ポリエステル樹脂は酸価10.1KOHmg/g、水酸基価8.6KOHmg/g



13

g、高化式フローテスター軟化温度112.8℃、ガラス転移温度66.1℃、GPCによる重量平均分子量3

<樹脂B:側鎖ソフトセグメントモノマー含有非線型ポリエステル>

ホ <sup>+</sup> リオキシフ <sup>+</sup> ロヒ <sup>+</sup> レン(2.2)-2,2-ヒ <sup>+</sup> ス(4-ヒト <sup>+</sup> ロキシフェニル)フ <sup>+</sup> ロハ <sup>+</sup> ン	460 g
ホ <sup>+</sup> リオキシエチレン(2.2)-2,2-ヒ <sup>+</sup> ス(4-ヒト <sup>+</sup> ロキシフェニル)フ <sup>+</sup> ロハ <sup>+</sup> ン	425 g
無水トリメリット酸	48 g
テレフタル酸	165 g
ジメチルテレフタル酸	49 g
ドデセニル無水琥珀酸	268 g
酸化ジブチル錫	1 g

【0068】以上の物質(ドデセニル無水琥珀酸が全酸成分中40mol%)を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた非線型ポリエステル樹脂は酸価20.4KOHmg/g、水酸基価3

<樹脂C:主鎖ソフトセグメントモノマー含有線型ポリエステル>

ホ <sup>+</sup> リオキシフ <sup>+</sup> ロヒ <sup>+</sup> レン(2.2)-2,2-ヒ <sup>+</sup> ス(4-ヒト <sup>+</sup> ロキシフェニル)フ <sup>+</sup> ロハ <sup>+</sup> ン	999 g
ホ <sup>+</sup> リオキシエチレン(2.2)-2,2-ヒ <sup>+</sup> ス(4-ヒト <sup>+</sup> ロキシフェニル)フ <sup>+</sup> ロハ <sup>+</sup> ン	48 g
フマル酸	156 g
テレフタル酸	126 g
アジピン酸	153 g
酸化ジブチル錫	1 g

【0070】以上の物質(フマル酸とアジピン酸が全酸成分中80mol%)を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線型ポリエステル樹脂は酸価15.8KOHmg/g、水酸基価12.2KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度104.9℃、ガラス転位温度55.8℃、GPCによる平均分子量15000であった。

#### 【0071】トナー製造例1

##### (1) イエロートナー1

樹脂A100重量部に対して、カルナバワックス(融点83℃)を4部、ベンジジン系イエロー顔料3部、電荷調整剤(日本カートリッジ社製、LR-147)0.5部を2軸押し出し機にて混練し、冷却後通常の粉碎、分級工程を経て平均粒径7μmの微粉を得た。これをシリカ(キャボット社製、TS-530)で表面処理して、イエロートナー1とした。

##### (2) マゼンタトナー1

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えてキナクリドン顔料6部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径7μmのマゼンタトナー1を得た。

##### (3) シアントナー1

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えて銅フタロシアニン顔料3部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径7μmのシアントナー1を得た。

#### 【0072】トナー製造例2

##### (1) イエロートナー2

樹脂A100重量部に対して、ポリプロピレンワックス

14

0000であった。

#### 【0067】樹脂製造例2

1.5KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度102.8℃、ガラス転移温度57.8℃、GPCによる平均分子量25000であった。

#### 【0069】樹脂製造例3

(融点130℃)を4部、ベンジジン系イエロー顔料3部、電荷調整剤(日本カートリッジ社製、LR-147)0.5部を2軸押し出し機にて混練し、冷却後通常の粉碎、分級工程を経て平均粒径7μmの微粉を得た。これをシリカ(キャボット社製、TS-530)で表面処理して、イエロートナー2とした。

##### (2) マゼンタトナー2

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えてキナクリドン顔料6部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径7μmのマゼンタトナー2を得た。

##### (3) シアントナー2

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えて銅フタロシアニン顔料3部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径7μmのシアントナー2を得た。

#### 【0073】トナー製造例3

##### (1) イエロートナー3

樹脂B16、樹脂C84重量部に対して、カルナバワックス(融点83℃)を10部、ベンジジン系イエロー顔料3部、電荷調整剤(日本カートリッジ社製、LR-147)0.5部を2軸押し出し機にて混練し、冷却後通常の粉碎、分級工程を経て平均粒径7μmの微粉を得た。これをシリカ(キャボット社製、TS-530)で表面処理して、イエロートナー3とした。

##### (2) マゼンタトナー3

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えてキナクリドン顔料6部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径7μmのマゼン



15

タトナー3を得た。

### (3) シアントナー3

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えて銅フタロシアニンシアン顔料3部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のシアントナー3を得た。

### 【0074】トナー製造例4

#### (1) イエロートナー4

樹脂A100重量部に対して、カルナバワックス(融点 $83^{\circ}\text{C}$ )を10部、ベンジジン系イエロー顔料3部、電荷調整剤(日本カートリッジ社製、LR-147)0.5部を2軸押し出し機にて混練し、冷却後通常の粉碎、分級工程を経て平均粒径 $7\mu\text{m}$ の微粉を得た。これをシリカ(キャボット社製、TS-530)で表面処理して、イエロートナー4とした。

#### (2) マゼンタトナー4

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えてキナクリドン顔料6部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のマゼンタトナー4を得た。

#### (3) シアントナー4

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えて銅フタロシアニンシアン顔料3部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のシアントナー4を得た。

### 【0075】トナー製造例5

#### (1) イエロートナー5

樹脂B30、樹脂C70重量部に対して、カルナバワックス(融点 $83^{\circ}\text{C}$ )を10部、ベンジジン系イエロー顔料3部、電荷調整剤(日本カートリッジ社製、LR-147)0.5部を2軸押し出し機にて混練し、冷却後通常の粉碎、分級工程を経て平均粒径 $7\mu\text{m}$ の微粉を得た。これをシリカ(キャボット社製、TS-530)で表面処理して、イエロートナー5とした。

#### (2) マゼンタトナー5

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えてキナクリドン顔料6部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のマゼンタトナー5を得た。

#### (3) シアントナー5

ベンジジン系イエロー顔料3部に代えて銅フタロシアニンシアン顔料3部を用いる以外は、上記(1)と同様にして、シリカによる表面処理まで行ない、平均粒径 $7\mu\text{m}$ のシアントナー5を得た。

### 【0076】定着試験装置

現像は、転写ドラム方式のレーザープリンターを用いた。また、プリンターでは、定着装置を取り外し、単色の画像は未定着のまま取り出し、この画像を外部定着機にて定着させた。ここで言う、外部定着機とは、定着装置のみを取り外し単独で機能させた装置のことであ

16

る。外部定着機は、上下ソフトシリコンローラで、上が径 $40\phi$ のヒートローラのものを用いた。

### 【0077】定着試験方法1

定着試験1は、外部定着機の新製品ヒートローラにA4白紙を100枚単位で通紙し、枚数に対して定着可能か否かの判断によるものである。定着条件は、ヒートローラ表面の定着温度 $150^{\circ}\text{C}$ 、線速は $100\text{mm}/\text{sec}$ 固定とした。また、定着は完全なオイル未供給状態で実行した。尚、A4白紙通紙が700~1000枚でローラに残存するオイル分が試験に影響無いほど除去できることは確認済みである。

### 【0078】定着試験方法2

定着試験2は、外部定着機の新製品ヒートローラにA4白紙を700~1000枚通紙し、ローラに残存オイル分を除去した後、ヒートローラ表面温度を $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で未定着画像を定着させて非オフセット温度域を測定した。線速は $100\text{mm}/\text{sec}$ 固定とした。

### 【0079】実施例1

上記のマゼンタトナー3で単色での定着性試験1、2を行った。定着試験1の結果より、側鎖ソフトセグメントモノマー含有非線型ポリエステルである樹脂Bと主鎖ソフトセグメントモノマー含有線型ポリエステル樹脂Cのブレンド系であるマゼンタトナー3では、白紙通紙2000枚以上でも定着可能であった。また、定着試験2の結果より、マゼンタトナー3では非オフセット温度域が $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ であった。また、定着温度 $150^{\circ}\text{C}$ において、ベタ部画像では、入射測定角が $60^{\circ}/60^{\circ}$ の条件でトナー付着量が $0.7\sim 0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ のとき光沢度20以上の高光沢性を有していた。

### 【0080】比較例1

上記のマゼンタトナー1で単色での定着性試験1、2を行った。定着試験1の結果より、カルナバワックスを用いたマゼンタトナー1では、白紙通紙1500枚以上でも定着可能であった。また、定着試験2の結果より、マゼンタトナー1では非オフセット温度域が $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ であり、実用上問題のある範囲であった。

### 【0081】比較例2

上記のマゼンタトナー4で単色での定着性試験1、2を行った。定着試験1の結果より、カルナバワックスを用いたマゼンタトナー4では、白紙通紙1500枚以上でも定着可能であった。また、定着試験2の結果より、マゼンタトナー4では非オフセット温度域が $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ であり、実用上問題のある範囲であった。

### 【0082】比較例3

上記のマゼンタトナー2で単色での定着性試験1、2を行った。定着試験1の結果より、比較例1のマゼンタトナー1では白紙通紙1500枚以上でも定着可能であったのに対し、プロピレンワックスを用いたマゼンタトナー2では、白紙通紙700枚で定着不可能になった。ま

17

た、定着試験 2 の結果より、非オフセット温度域が 120～140℃と極端に狭かった。

#### 【0083】比較例 4

上記のマゼンタトナー 5 で単色での定着性試験 1、2 を行った。定着試験 1 の結果より、側鎖ソフトセグメントモノマー含有非線型ポリエステルである樹脂 B と主鎖ソフトセグメントモノマー含有線型ポリエステル樹脂 C のブレンド系であるマゼンタトナー 5 では、白紙通紙 2000 枚以上でも定着可能であった。また、定着試験 2 の結果より、マゼンタトナー 5 では非オフセット温度域が 120～200℃であったが、非線型樹脂の割合が多いため定着温度 150℃におけるベタ部画像で光沢度は 10 程度と低かった（入射測定角 60°/60°、トナー付着量 0.7～0.8 mg/cm<sup>2</sup> の条件）。

#### 【0084】実施例 2

上記イエロートナー 3、マゼンタトナー 3 及びシアントナー 3 を用いて、三色重ね合わせて定着性試験 2 を行った。その結果、三色重ね合わせてフルカラー画像を形成させたところ、完全なオイル未供給状態で定着温度 120～200℃の範囲でホットオフセットを起こさずに定着可能であった。

#### 【0085】比較例 5

上記イエロートナー 1、マゼンタトナー 1 及びシアントナー 1 を用いて、三色重ね合わせて定着性試験 2 を行った。その結果、三色重ね合わせてフルカラー画像を形成させたところ、完全なオイル未供給状態では定着温度 170℃まで定着可能であったが、光沢性等の点で実用上問題があった。

#### 【0086】比較例 6

上記イエロートナー 4、マゼンタトナー 4 及びシアントナー 4 を用いて、三色重ね合わせて定着性試験 2 を行った。その結果、三色重ね合わせてフルカラー画像を形成させたところ、完全なオイル未供給状態では定着温度 180℃まで定着可能であったが、光沢性等の点で実用上問題があった。

#### 【0087】比較例 7

18

上記イエロートナー 2、マゼンタトナー 2 及びシアントナー 2 を用いて、三色重ね合わせて定着性試験 2 を行った。その結果、三色重ね合わせてフルカラー画像を形成させたところ、完全なオイル未供給状態では何れの温度でもホットオフセットが生じ定着不可能となった。

#### 【0088】比較例 8

上記イエロートナー 5、マゼンタトナー 5 及びシアントナー 5 を用いて、三色重ね合わせて定着性試験 2 を行った。その結果、三色重ね合わせてフルカラー画像を形成させたところ、完全なオイル未供給状態での定着は 120～200℃まで可能であったが、中心の定着温度である 150℃での定着条件では全体の画像に光沢が見られず、発色も劣っており、フルカラー画像形成用トナーとしては使用不可であった。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明のフルカラー電子写真用トナーは、トナーの溶解性が良好であり画像の光沢性に優れ、かつ耐オフセット性に優れるため、オイル塗布装置のないフルカラー電子写真システムに好適に用いることができる。従って、該トナーを用いる本発明の画像形成方法は、オイル塗布の必要がなく、装置の簡略化、小型化が可能であり、装置コストを低く抑えることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の画像形成方法に用いられる装置の一例の概略図を示すものである。

#### 【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 露光装置
- 3 現像器
- 4 ヒートローラ
- 5 圧力ローラ
- 6 記録媒体
- 7 帯電装置
- 8 転写装置
- 9 搬送ベルト

【図 1】

